

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-175661

(43)Date of publication of application : 24.06.2004

(51)Int.Cl.

C01B 33/38

(21)Application number : 2003-386024

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF  
ADVANCED INDUSTRIAL &  
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 14.11.2003

(72)Inventor : IKEDA TAKUSHI  
MIZUKAMI FUJIO  
AKIYAMA YOSHIKATSU

(30)Priority

Priority number : 2002331333

Priority date : 14.11.2002

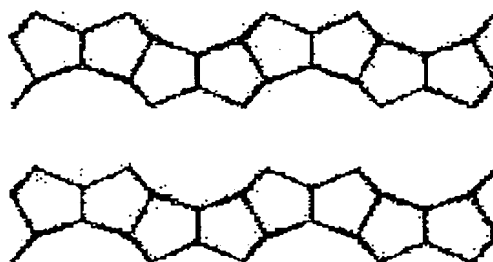
Priority country : JP

## (54) CRYSTALLINE LAMINAR COMPOUND AND ITS PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crystalline laminar compound having a regularly arranged silicate skeleton, being hydrophobic and having a structure where interlaminar action is little, and its producing method.

SOLUTION: The crystalline laminar compound is formed with the silicate skeleton having a 5-membered ring silicon structure and is produced so that a cation whose ionic radius is 1.0 Å or larger and an organic crystallizing adjuster such as organic amines whose diameter is 3.0 Å or larger and the like lie between the parallel layers. The 5-membered ring silicon structure is composed of the repeated unit of Si-O tetrahedron coordination where basic point is silicon and the cation consists of an alkali metal cation. The crystalline laminar compound can be used as a material for a precursor material to synthesize a zeolite, a solid to support a metal, a separating/adsorbing agent, a shape selective solid catalyst, an ion-exchange agent, a chromatography filler and the like or a structural material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-175661

(P2004-175661A)

(43) 公開日 平成16年6月24日 (2004.6.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 1 B 33/38

F 1

C 0 1 B 33/38

テーマコード (参考)

4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-386024 (P2003-386024)  
 (22) 出願日 平成15年11月14日 (2003.11.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-331333 (P2002-331333)  
 (32) 優先日 平成14年11月14日 (2002.11.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (74) 代理人 100102004  
 弁理士 須藤 政彦  
 (72) 発明者 池田 拓史  
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号  
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ  
 ンター内  
 (72) 発明者 水上 富士夫  
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号  
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ  
 ンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性層状化合物とその製造方法

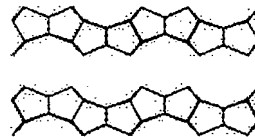
(57) 【要約】

【課題】 新規な結晶性層状化合物、その製造方法及び構造部材を提供する。

【解決手段】 ケイ素5員環構造を有するシリケート骨格で形成され、それらの並列層間にイオン半径1.0オングストローム以上の陽イオン、及び、直径3.0オングストローム以上の有機アミン類などの有機結晶化調整剤による層を介在させてなる結晶性層状化合物、その製造方法及び該化合物を構成要素とする構造部材であり、上記ケイ素5員環構造は、ケイ素を基点とするSi-Oの4面体配位の繰り返し単位から構成され、陽イオンは、アルカリ金属陽イオンから構成される。

【効果】 ゼオライト合成のための前駆体材料、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等の材料又は構造部材に用いることができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学組成が、一般式  $[(Si_{18-x} \cdot O_{38}) \cdot M_y \cdot (TMA)_z \cdot (H_2O)_w]$  (式中、TMA はテトラアルキルアンモニウム陽イオン、M はアルカリ金属陽イオンを表し、 $x$  は  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $y$  は  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、 $z$  は  $6 \leq z \leq 8$ 、 $w$  は  $0.02 \leq w \leq 1.5$  の範囲を表す。) で表され、Si 原子と O 原子とからなる共有結合性のネットワークを形成し、ナノサイズの 1 次元微細孔を有する単一層状骨格を基本構造として有し、且つ粉末 X 線回折パターンにおける  $d$  の格子面間隔が少なくとも下記表に記載されたものであることを特徴とする結晶性層状化合物。

$d$ (Å)	相対強度 (ピーク)	
10.47 ± 0.2	vs	10
8.38 ± 0.15	w	
7.34 ± 0.15	m	
7.00 ± 0.1	m	
6.51 ± 0.1	m	
6.45 ± 0.1	s	
5.86 ± 0.05	m	
5.82 ± 0.04	m	
5.66 ± 0.04	w	
5.23 ± 0.04	m	20
5.07 ± 0.04	w	
4.90 ± 0.04	s	
4.75 ± 0.04	m	
4.57 ± 0.04	w	
4.40 ± 0.04	m	
4.35 ± 0.04	s	
4.26 ± 0.04	s	
4.19 ± 0.04	vs	
4.00 ± 0.04	m	
3.94 ± 0.035	s	30
3.85 ± 0.035	s	
3.83 ± 0.035	vs	
3.78 ± 0.035	w	
3.67 ± 0.035	m	
3.63 ± 0.035	s	
3.60 ± 0.035	w	
3.55 ± 0.035	m	
3.51 ± 0.035	m	
3.50 ± 0.035	vs	
3.48 ± 0.035	vs	40
3.38 ± 0.035	m	
3.34 ± 0.035	w	
3.32 ± 0.035	s	

(表中、 $d$  は格子面間隔を表わす。また、 $w$  = 弱い相対強度、 $m$  = 中位相対強度、 $s$  = 強い相対強度、 $vs$  = 極めて強い相対強度、を意味する。)

## 【請求項 2】

ケイ素-酸素共有結合 (Si-O) によるネットワーク中の Si 原子周りの O 原子の局所配位が 3 配位と 4 配位から構成される、請求項 1 記載の結晶性層状化合物。

## 【請求項 3】

結晶構造の層間空隙にアルカリ金属陽イオン及び有機結晶化調整剤を含む、請求項 1 記載の結晶性層状化合物。

【請求項 4】

層間の有効空隙が 3 Å 以上となっている、請求項 1 記載の結晶性層状化合物。

【請求項 5】

ケイ素 5 員環以上の骨格部位から構成される細孔を有する、請求項 1 記載の結晶性層状化合物。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の結晶性層状化合物を製造する方法であって、シリカ源、イオン半径 1.0 Å 以上のアルカリ源、直径 3.0 Å 以上の有機結晶化調整剤、及び溶媒からなる原料の混合溶液を、多量の水が存在する状態で加熱処理することを経ることを特徴とする結晶性層状化合物の製造方法。 10

【請求項 7】

加熱温度が 100-200℃、反応時間が 3 時間-30 日である、請求項 6 記載の結晶性層状化合物の製造方法。

【請求項 8】

有機結晶化調整剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩、及び有機アミン類から選ばれた少なくとも一種である、請求項 6 記載の結晶性層状化合物の製造方法。 20

【請求項 9】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の結晶性層状化合物を構成要素として含むことを特徴とする構造部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、5 員環ネットワーク構造を有する新規結晶性層状化合物及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、規則的に配列したシリケート骨格を有し、疎水性で、層間相互作用の少ない構造を有する新規な結晶性層状化合物、その製造方法及び該化合物を構成要素とする構造部材に関するものである。 30

本発明は、次世代の多機能性ゼオライトとしてその実用化が強く期待されている高シリカ型ゼオライトに代表されるニュータイプのゼオライトの合成技術の分野において、これらのゼオライトの基本骨格部位（パーツ）として使用することが可能な新規結晶性層状化合物（PLS-1）及びその製造方法を提供するものである。

本発明は、例えば、ゼオライト合成のための前駆体材料、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤の材料又は構造部材等に用いることのできる、新規な結晶性層状化合物及びその製造方法を提供すると共に、該結晶性層状化合物を構成要素として含む構造部材を提供するものとして有用である。 40

【背景技術】

【0002】

一般に、ゼオライトは、原子レベルで規則的に配列したミクロレベルの細孔を有し、耐熱性が高く、化学的にも安定なものが数多く得られている。このゼオライトの骨格構造の、Si の一部が Al に置換したアルミノシリケートは、分子オーダー（3-10 Å）の細孔を有し、形状選択的な吸着作用を持つことから、モレキュラーシーブ（分子ふるい）としての機能を有する。これまでに、数十種類の天然ゼオライトの他に、多種のゼオライトが合成されており、例えば、触媒、分離吸着剤、及びイオン交換剤等の分野で幅広く用いられている。また、アルミニウムを含まない純粋なシリケート骨格を有するシリカライトは、高い疎水性を有し、例えば、分離吸着剤として用いられている。 50

## 【0003】

これらのゼオライトの骨格の一部に、金属原子を置換したメタロシリケートは、前記の特徴の他に、更に金属触媒としての性質を加えられることから、新しい化合物として着目されており、具体的には、例えば、チタンを置換導入したMFI型ゼオライトTS-1なども合成されている（特許文献1参照）。

## 【0004】

これらのゼオライトは、一般に、水熱合成法、すなわち、大量の水と、アルミニウム源、シリカ源、アルカリ金属及びアミン類などの有機結晶化調整剤（生成するゼオライトの細孔を形成する鋳型剤）を所望の化学組成になるように調合し、それらをオートクレープ等の圧力容器に封じ込め、加熱する方法、により、自己圧下で製造されている（非特許文献1参照）。 10

## 【0005】

しかしながら、この水熱合成法は、一括合成の場合であることが多く、そのため、ゼオライト合成のための様々な合成条件に加え、金属原子をゼオライトの骨格に規則的に置換させる条件を設定することは、現状ではきわめて困難とされている。この問題は、従来型の合成法では、物質設計に関する明確な設計プロセスが構築されていないためによると考えられている。

## 【0006】

多機能なゼオライト化合物を新たに製造するための1つの考え方として、原子レベルで高度に規則化した層状珪酸塩化合物の基本骨格部位（パーツ）を用い、積み木細工のように組み合わせさせて新化合物を設計し、組織化させることが有望であると考えられている（非特許文献2参照）。また、先行技術文献には、結晶性層状化合物からミクロポーラス物質への変換、結晶性層状化合物HLSについての詳細な物質の結晶構造、及びその特徴が報告されている（特許文献2、非特許文献3参照）。 20

## 【0007】

【特許文献1】米国特許第4,410,501号明細書

【特許文献2】特願2002-177685

【非特許文献1】Inorganic Synthesis, Vol. 22, edited by S. L. Holt, Jr (Wiley, New York, 1983)

【非特許文献2】Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Y. Akiyama, T. Ikeda, and T. Nishide, Studies in Surface Science and Catalysis, 135H, 02-P-25, 191 (2001) 30

【非特許文献3】T. Ikeda, Y. Akiyama, F. Izumi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and T. Kodaira, Chem., Mater. 13, 1286-1295 (2001)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記技術的背景及び研究の視点を基に、ゼオライトの合成プロセスにおいて、従来の水熱合成法における諸問題を抜本的に解決すると共に、物質設計に関する明確な設計プロセスを構築することが可能な新しい合成技術を開発することを目標として鋭意研究を行った結果、規則的に配列したシリケート骨格を有し、疎水性で、層間相互作用の少ない層状構造を有する新規な結晶性層状化合物を製造することに成功すると共に、該結晶性層状化合物を使用することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。 40

すなわち、本発明は、5員環ネットワーク構造を有する新規な結晶性層状化合物及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記結晶性層状化合物を構成要素として含む構造部材を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

上記課題を解決するための本発明は、(1) 化学組成が、一般式  $[(Si_{18-x} \cdot O_{38})$  50

・ $M_y$ ・ $(TMA)_z$ ・ $(H_2O)_w$  ] (式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、Mはアルカリ金属陽イオンを表し、 $x$ は $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $y$ は $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、 $z$ は $6 \leq z \leq 8$ 、 $w$ は $0.02 \leq w \leq 1.5$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子とからなる共有結合性のネットワークを形成し、ナノサイズの1次元微細孔を有する単一層状骨格を基本構造として有し、且つ粉末X線回折パターンにおける $d$ の格子面間隔が少なくとも下記表に記載されたものであることを特徴とする結晶性層状化合物、である。

$d$ (Å)	相対強度 (ピーク)	
10.47 ± 0.2	vs	10
8.38 ± 0.15	w	
7.34 ± 0.15	m	
7.00 ± 0.1	m	
6.51 ± 0.1	m	
6.45 ± 0.1	s	
5.86 ± 0.05	m	
5.82 ± 0.04	m	
5.66 ± 0.04	w	
5.23 ± 0.04	m	
5.07 ± 0.04	w	20
4.90 ± 0.04	s	
4.75 ± 0.04	m	
4.57 ± 0.04	w	
4.40 ± 0.04	m	
4.35 ± 0.04	s	
4.26 ± 0.04	s	
4.19 ± 0.04	vs	
4.00 ± 0.04	m	
3.94 ± 0.035	s	30
3.85 ± 0.035	s	
3.83 ± 0.035	vs	
3.78 ± 0.035	w	
3.67 ± 0.035	m	
3.63 ± 0.035	s	
3.60 ± 0.035	w	
3.55 ± 0.035	m	
3.51 ± 0.035	m	
3.50 ± 0.035	vs	40
3.48 ± 0.035	vs	
3.38 ± 0.035	m	
3.34 ± 0.035	w	
3.32 ± 0.035	s	

(表中、 $d$ は格子面間隔を表わす。また、 $w$ =弱い相対強度、 $m$ =中位相対強度、 $s$ =強い相対強度、 $vs$ =極めて強い相対強度、を意味する。)

また、本発明は、(2) Si-Oネットワーク中のSi原子周りのO原子の局所配置が3配位と4配位から構成される上記(1)の結晶性層状化合物、(3)その結晶構造の層間空隙にアルカリ金属陽イオン及び有機結晶化調整剤を含む上記(1)の結晶性層状化合物、(4)層間の有効空隙が5 Å以上となっている上記(1)の結晶性層状化合物、(5)ケイ素5員環以上の骨格部位から構成される細孔を有する上記(1)の結晶性層状化合物、を好ましい実施態様とするものである。

また、本発明は、(6) 有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩を多量の水の存在下で加熱することを特徴とする結晶性層状化合物の製造方法、である。

また、本発明は、(7) 加熱温度が100-200℃、反応時間が3時間-30日である上記(6)の結晶性層状化合物の製造方法、(8) 有機結晶化調整剤が、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩及び有機アミン類から選ばれた少なくとも一種である上記(6)の結晶性層状化合物の製造方法、を好ましい実施の態様とするものである。

更に、本発明は、(9) 上記(1)から(5)のいずれかに記載の結晶性層状化合物を構成要素として含むことを特徴とする構造部材、である。

10

#### 【0010】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明に係る結晶性層状化合物は、ケイ素5員環構造を有するシリケート骨格で形成され、それらの並列層間にイオン半径1.0オングストローム以上の陽イオン、及び、直径3.0オングストローム以上の有機アミン類などの有機結晶化調整剤による層が介在していることを特徴とするものである。前述のケイ素5員環構造は、ケイ素を基点とするSi-Oの4面体配位の繰り返し単位から構成され、前記の陽イオンは、好ましくは、例えば、Kである。

#### 【0011】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

20

本発明の結晶性層状化合物を概念的に説明すると、図1に示すように、この層状化合物は、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環による微細孔がシリケート内に含まれている。そして、シリケート層間にイオン半径1.0オングストローム以上の陽イオン、及び、直径3.0オングストローム以上の有機アミン類などの有機結晶化調整剤による層が介在して全体を構成している。

#### 【0012】

本発明の方法では、原料であるシリカ源、イオン半径1.0オングストローム以上のアルカリ源(Na、K、Li等)、直径3.0オングストローム以上の有機アミン等の有機結晶化調整剤、及び溶媒からなる原料の混合溶液から、有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩を合成する。本発明において、シリカ源としては、好適には、例えば、SiO<sub>2</sub> (具体的には、例えば、Cab-O-Sil M5、CABOT Co. 製) 等が使用されるが、これらに制限されるものではない。

30

#### 【0013】

有機結晶化調整剤としては、層間内にアクセスできるものであり、層間を広げられるもの、また、シリケート骨格構造を形成する鑄型としての作用を有するものであれば、従来公知のものが全て使用できる。この有機結晶化調整剤として、好適には、例えば、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などの四級アルキルアンモニウム塩、アミン類、及びホスホニウムイオン(R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>: Rは、水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリアル基を、Pは、リンを表す。) などが例示される。これらのうち、本発明では、有機結晶化調整剤としては、好適には、例えば、テトラメチルアンモニウム塩が使用される。

40

#### 【0014】

また、本発明の方法において、反応成分及びその反応モル比は、目的とする前記一般式で表される結晶性層状化合物の組成によって適宜定めればよく、それらについては特に制限されないが、好適には、例えば、SiO<sub>2</sub>:M:TMA:H<sub>2</sub>O=1.0:0.22:0.02:8.5のモル比(ここで、Mはアルカリ金属陽イオン、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオンを表す。) が例示される。

#### 【0015】

原料を混ぜ合わせてできるゾル・ゲル混合溶液から結晶性層状化合物への反応プロセスでは、多量の水が存在する状態で加熱処理する水熱合成法が採用されるが、この場合、加

50



熱処理は、例えば、オートクレーブなどの反応容器を加熱することで実施される。この場合、加熱温度は特に制限されないが、好ましくは100-200℃、より好ましくは140-170℃、反応時間は、好ましくは3時間-30日、より好ましくは3-14日である。これらは、反応成分及びその反応モル比等に応じて最適な条件に設定することが求められる。得られた生成物は、アセトンと水で洗浄し、乾燥させる。

#### 【0016】

このようにして作り出した化合物は、Si原子とO原子との共有結合によるネットワークを形成し、ナノサイズの1次元微細孔を有する単一層状骨格を基本構造として有し、且つ粉末X線回折パターンにおけるdの格子面間隔が、後記する実施例に示す特定の値を有する。この化合物が層状であることの証明は、 $^{29}\text{Si}$ 核における核磁気共鳴 ( $^{29}\text{Si-MAS NMR}$ )、SEM観察及び粉末XRD測定で行うことができる。なお、以下の解析データは、後記する実施例1の試料で解析し、得たものであるが、 $^{29}\text{Si-MAS NMR}$ より解析したSi周りのOの配位環境 (図2) から、スペクトル中にはQ3及びQ4に帰属されるピークがみられた。

#### 【0017】

ここで、Q3とは、シリケート骨格内の1つのSi原子に着目したとき、その周りにO-Si (ーは結合を表す。)の原子配列をもつ結合が3つ存在し、Q4では4つ存在していることを表す。Siは4官能性であるため、Q3の場合、残り1つの官能基は-O-Siとなる原子配列ではない。この場合は、OがO<sup>-</sup>もしくはOHとなって末端となる。通常、ゼオライトは完全に閉じた籠状ネットワークであるので全てがQ4となる。Q3が含まれていることは、部分的にネットワークが途切れていること示し、本発明の方法により作製されたシリケートが層状構造であることを意味する。また、ケイ素5員環の存在は、粉末XRD構造解析から、図1に示される概念構造に類似した結晶構造を得たことによって明らかとなった。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明により、(1) 5員環ネットワーク構造を有する新規結晶性層状化合物、及びその製造方法を提供できる、(2) 本発明の結晶性層状化合物は、規則的に配列したシリケート骨格を有し、疎水性で、層間相互作用の少ない構造を有することから、例えば、ゼオライト合成のための前駆体材料、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等の材料又は構造部材として有用である、更に(3) その層間中にゲストとなる原子や分子を挟み込むことが可能であり、それにより、メソポーラスシリケート等の高機能多孔質材料に供することが可能なナノサイズパーツを作製し、提供することが可能となる、という格別の効果が奏される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

次に、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は、これらによって何ら限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0020】

##### (1) 測定方法

粉末X線回折 (XRD) パターンは、マックサイエンス社MX18VTを使用し、Cu K $\alpha$ 線を用いて、0.02° 間隔の連続スキャンにより得た。また、熱重量分析にはマックサイエンス社TGDTA2000を、 $^{29}\text{Si-MAS NMR}$ にはブルカーバイオスピ社AMX-500を使用した。窒素吸着等温線は、日本ベルソープ36により、77Kにて測定した。

#### 【0021】

##### (2) 結晶性層状化合物の製造

SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil M5、CABOT Co. 製) を10.0 g取り、15%濃度のTMAOH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 22.0 g、0.5規

定のKOH 5.0 g、H<sub>2</sub>O 25.0 g、1,4-dioxane 50.0 gに加えた。これを1時間程良く攪拌し、テフロン（登録商標）内筒を有するSUS 316製オートクレープ（内容積300 ml）に移し、150℃で10日間加熱処理した。オートクレープから取り出した後、アセトン及び水で洗浄を行い、70℃の温度下で12時間乾燥させ、粉末状の生成物を得た。

【0022】

### (3) 結晶性層状化合物の特性

本生成物が層状化合物であることを、<sup>29</sup>Si-MAS NMR、SEM写真及びXRD測定により確認した。図2に、<sup>29</sup>Si-MAS NMRにより解析したSi周りのOの配置環境を示す。前記したように、スペクトル中にはQ3及びQ4に帰属されるピークがみられ、得られたシリケートが層状構造を有することが示された。この生成物は、下記の表に示すような、強度データに特徴づけられるXRDパターンを与えた（この生成物をPLS-1と略記する）。また、このPLS-1の粉末を示差熱-熱重量分析したところ、300-500℃の範囲で、層間からのTMAイオンの脱離に由来する発熱反応が見られた。このTMAの脱離に伴う重量減少は約14 wt %であった。

【0023】

d (Å)	相対強度 (ピーク)	
10.47±0.2	vs	
8.38±0.15	w	
7.34±0.15	m	20
7.00±0.1	m	
6.51±0.1	m	
6.45±0.1	s	
5.86±0.05	m	
5.82±0.04	m	
5.66±0.04	w	
5.23±0.04	m	
5.07±0.04	w	
4.90±0.04	s	
4.75±0.04	m	30
4.57±0.04	w	
4.40±0.04	m	
4.35±0.04	s	
4.26±0.04	s	
4.19±0.04	vs	
4.00±0.04	m	
3.94±0.035	s	
3.85±0.035	s	
3.83±0.035	vs	
3.78±0.035	w	40
3.67±0.035	m	
3.63±0.035	s	
3.60±0.035	w	
3.55±0.035	m	
3.51±0.035	m	
3.50±0.035	vs	
3.48±0.035	vs	
3.38±0.035	m	
3.34±0.035	w	
3.32±0.035	s	50

## 【0024】

(表中、dは格子面間隔を表わす。また、w=弱い相対強度、m=中位相対強度、s=強い相対強度、vs=極めて強い相対強度、を意味する。)

PLS-1の窒素脱・吸着等温線を図3に示す。図中、上のグラフが脱着等温線、下のグラフが吸着等温線、である。この図から、PLS-1は、吸着容量が少ないことがわかる。図4に、PLS-1の電子顕微鏡写真像を示す。PLS-1は、1~5 $\mu$ m程度の薄い鱗片状の結晶形態であり、層状構造に特有の劈開面を有していることがわかる。

## 【実施例2】

## 【0025】

上記実施例1において、PLS-1を合成するのに、160℃で5日間の加熱処理した以外は同一条件で結晶性層状化合物の製造を行った。本実施例においても、PLS-1が生成物として得られた。

## 【実施例3】

## 【0026】

上記実施例1において、PLS-1を合成するのに、160℃で10日間の加熱処理した以外は同一条件で結晶性層状化合物の製造を行った。本実施例においても、PLS-1が生成物として得られた。

## 【実施例4】

## 【0027】

上記実施例1において、PLS-1を合成するのに、170℃で5日間の加熱処理した以外は同一条件で結晶性層状化合物の製造を行った。本実施例においても、PLS-1が生成物として得られた。

## 【実施例5】

## 【0028】

上記実施例1において、PLS-1を合成するのに、170℃で10日間の加熱処理した以外は同一条件で結晶性層状化合物の製造を行った。本実施例においては、PLS-1の単相は生成せず、若干のPLS-1及び非晶質シリカが生成した。このことは、加熱処理が進行しすぎ、PLS-1が高密度な非晶質相へ変化したため、PLS-1の単相が生成しなかったものと考えられる。

## 【0029】

## 参考例

## ゼオライトの製造

このPLS-1を、内径25mmのパイレックス（登録商標）又は石英ガラス管に3.0g入れ、真空ラインに接続し、 $5 \times 10^{-6}$  torrの真空下で、室温から500℃まで、4時間かけて昇温、4時間保持、1時間かけて室温まで冷却、の3行程からなる熱処理を行い、灰色の粉末である高シリカ型ゼオライトを生成物として得た。このときの重量は2.55gであった。この生成物は、その粉末XRDパターンから、下記表に示される、回折ピークを有していた。このゼオライト及び層状ケイ酸塩PLS-1は、それらの走査型電子顕微鏡写真像より、1辺12 $\mu$ m、厚さ0.2 $\mu$ m程度の薄い鱗片状の結晶形態であり、両者の結晶モルフォロジーが殆ど同じなことから、層状構造であるPLS-1とトポラスティックな構造変化によってゼオライトが生成されたことがわかる。

d (Å)

9.25 ± 0.05
8.85 ± 0.05
7.67 ± 0.05
6.85 ± 0.05
6.14 ± 0.05
4.74 ± 0.05
4.65 ± 0.05
4.49 ± 0.05

4. 40 ± 0. 05  
4. 10 ± 0. 05  
3. 90 ± 0. 05  
3. 84 ± 0. 05  
3. 71 ± 0. 05  
3. 44 ± 0. 05  
3. 34 ± 0. 05  
3. 26 ± 0. 05  
3. 08 ± 0. 05

【産業上の利用可能性】

10

【0030】

以上詳述したように、本発明は、結晶性層状化合物とその製造方法に係るものであり、本発明により、規則的に配列したシリケート骨格を有し、疎水性で、層間相互作用の少ない構造を有する新規な結晶性層状化合物及びその製造方法を提供することができる。この結晶性層状化合物は、例えば、ゼオライト合成のための前駆体材料、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤等の材料又は構造部材として有用である。更に、その層間にゲストとなる原子や分子を挟み込むことができるだけでなく、シリケート骨格自身が準安定構造であるため、容易にフラグメント化することができる。本発明により、メソポーラスシリケート等の高機能多孔質材料の生成に最適な規則構造を持つナノサイズパーツを得ることができ、それにより、原子レベル 20での構造部材を構築することができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

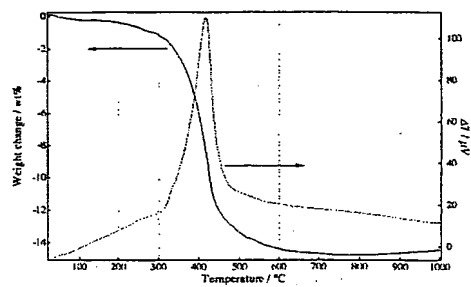
【図1】 本発明の一般式で表される結晶性層状化合物の概念図を示す。

【図2】 図1に示す構造の結晶性層状化合物の $^{29}\text{Si}$ -MAS NMRによる解析結果を示す。

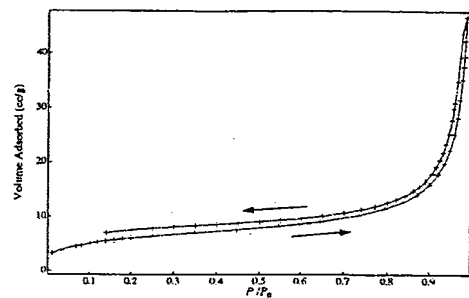
【図3】 本発明で得られたPLS-1の窒素脱・吸着等温線を示す（上のグラフが脱着等温線、下のグラフが吸着等温線）。

【図4】 本発明で得られたPLS-1の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

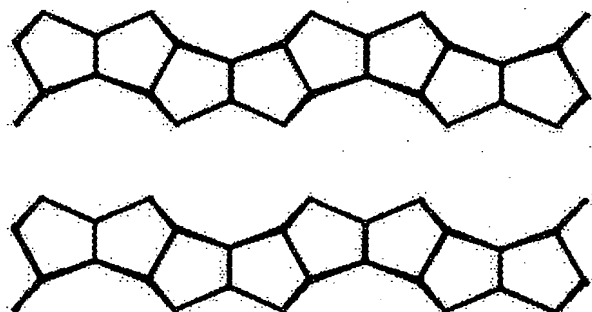
【図 2】



【図 3】



【図 1】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 秋山 義勝

東京都江戸川区平井6-37-6 メゾン平井804

Fターム(参考) 4G073 BA01 BA63 BA69 BB48 CN06 CN10 FB11 FC03 GA03 GA06